



2000-321146

#4

Name of Documents: Patent Application  
Docket Number: YT00X2AB2  
To: Director of the Patent Office, Esq.

IPC: H01M 10/40

Inventor(s):

Address;

c/o Ube Chemical Factory,  
Ube Industries, Ltd., 1978-10,  
O-Aza Kogushi, Ube-shi,  
Yamaguchi, 755-8633 Japan

Name;

Koji Abe  
Akira Ueki  
Toshikazu Hamamoto

Applicant(s):

Registration Number; 000000206

Name; UBE INDUSTRIES, LTD.

Representative Kazumasa Tsunemi

List of the Filed Material:

Name of the material;	Specification	one (1)
	Abstract	one (1)



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月20日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-321146

出 願 人

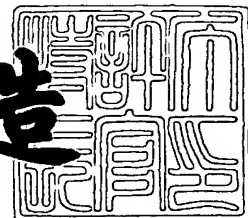
Applicant(s):

宇部興産株式会社

2001年11月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3097892

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 YT00X2AB2  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 安部 浩司

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 植木 明

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 浜本 俊一

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

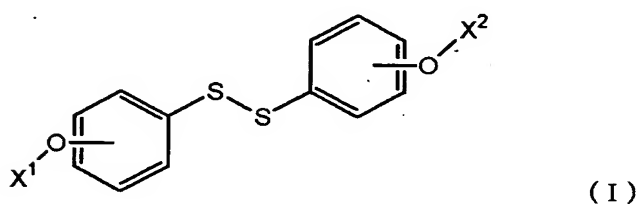
【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

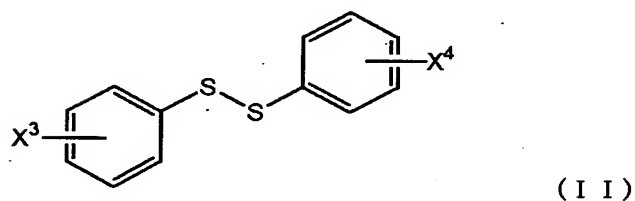
【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に、下記式（I）または式（II）、

【化1】



【化2】

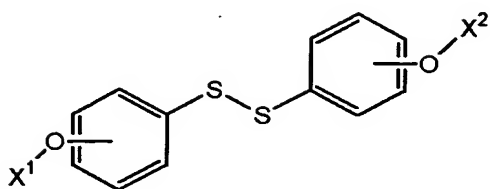


（ただし、式中、 $X^1$ 、 $X^2$ はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～15のアリール基、炭素数7～15のアラルキル基、炭素数2～7のアシル基、炭素数1～7のアルカンスルホニル基、炭素数6～10のアリールスルホニル基、炭素数2～7のエステル基を示す。また、 $X^3$ 、 $X^4$ はそれぞれ独立してF、Cl、Br、I、 $CF_3$ 、 $CCl_3$ 、 $CBr_3$ を示す。）で表されるジスルフィド誘導体から選ばれる少なくとも1種以上が0.001～5重量%、および、メチル 2-プロピニルカーボネート、メタンスルホン酸2-プロピニル、1, 3-プロパンスルトン、ジビニルスルホンおよび1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートの化合物群Aから選ばれる少なくとも1種以上が0.01～10重量%含有されていることを特徴とする非水電解液。

【請求項2】 正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水

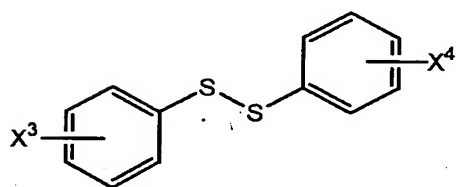
電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に、下記式 (I) または式 (II)、

【化 3】



(I)

【化 4】



(II)

(ただし、式中、 $X^1$ 、 $X^2$ はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～15のアリール基、炭素数6～15のアラルキル基、炭素数2～7のアシル基、炭素数1～7のアルカンスルホニル基、炭素数6～10のアリールスルホニル基、炭素数2～7のエステル基を示す。また、 $X^3$ 、 $X^4$ はそれぞれ独立してF、Cl、Br、I、 $CF_3$ 、 $CCl_3$ 、 $CBr_3$ を示す。)で表されるジスルフィド誘導体から選ばれる少なくとも1種以上が0.001～5重量%、および、メチル 2-プロピニルカーボネート、メタンスルホン酸2-プロピニル、1,3-プロパンスルトン、ジビニルスルホンおよび1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートの化合物群Aから選ばれる少なくとも1種以上が0.01～10重量%含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性にも優れ

たりリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液および負極から構成されており、特に、 $\text{LiCoO}_2$ などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）などのカーボネート類が好適に使用されている。

#### 【0003】

しかしながら、電池のサイクル特性および保存特性などの電池特性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。

負極として、例えば天然黒鉛、人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池は、炭素負極材料の剥離が観察され、現象の程度によって容量が不可逆となることがある。この剥離は、電解液中の溶媒が充電時に分解することにより起こるものであり、炭素負極材料と電解液との界面における溶媒の電気化学的還元に起因するものである。中でも、融点が低くて誘電率の高いPCを用いた電解液は低温においても高い電気伝導を有するが、黒鉛負極を用いる場合にはPCの分解が起こって、リチウム二次電池用には使用できないという問題点があった。また、ECも充放電を繰り返す間に一部分解が起こり、電池性能の低下が起こる。このため、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。

#### 【0004】

本発明者らは、前記のようなりチウム二次電池用の非水電解液に関する課題を解決して、電池のサイクル特性に優れ、さらに保存特性などの電池特性にも優れたリチウム電池を構成することができるリチウム二次電池用の非水電解液、およ

びそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的として、非水電解液中にアルキン誘導体を含むことを特徴とするリチウム二次電池用の非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提案した（特開2000-195545号公報）。また、非水電解液中に1, 3-プロパンスルホンなど（特開2000-3724号公報）、ジビニルスルホンなど（特開平11-329494号公報）、1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートなど（特開2000-133304号公報）を含むことを特徴とするリチウム二次電池用の非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提案した。

## 【0005】

前記提案において、非水電解液中に含有される前記化合物は、充電時に炭素負極表面で非水電解液中の非水溶媒より先に分解し、該分解物の一部が天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した活性な炭素負極表面に不働態皮膜を形成することにより、非水電解液中の非水溶媒の還元分解を未然に防ぐと推定される。

## 【0006】

しかしながら、前記提案のリチウム二次電池を、過酷な条件で充放電されたような場合、例えば長期にわたり4.3Vのように4.2Vを越える最大作動電圧まで充放電を繰り返したり、40℃を越える高温状態で長期にわたり充放電されるような場合には、徐々に容量低下がみられることが判明した。

この現象は、正極として、例えば $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ などを用いたリチウム二次電池は、4.2Vを越える最大作動電圧まで充放電が繰り返されると、非水電解液中の溶媒が局部的に一部酸化分解し、該分解物が電池の望ましい電気化学的反応を阻害するために電池性能の低下を生じるものであり、これは正極材料と非水電解液との界面における溶媒の電気化学的酸化に起因するものと思われる。

そこで、このような過酷な条件においても、さらに長期にわたり優れたサイクル特性を有し、しかも保存特性などの電池特性に優れた非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池の提供が望まれている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、前記のようなりチウム二次電池用の非水電解液に関する課題を解決するために検討した結果、非水電解液中に前記ジスルフィド誘導体を少量添加することにより、サイクル特性が向上することが見出した。

その作用機構については明確ではないが、充電時に正極材料表面の電位が過度に上昇した微小な過電圧部分において、電池内の非水溶媒より前に該ジスルフィド誘導体が優先的に酸化分解して、溶媒の酸化分解を未然に防ぐものと推定される。このようにして、電池の正常な反応を損なうことなく非水電解液の分解を抑制する効果を有するものと考えられる。

しかしながら、さらに過酷な条件下において、長期間にわたり使用するような場合には、サイクル放電容量維持率が徐々に低下する傾向がみられる。

【0008】

【課題を解決するための手段】

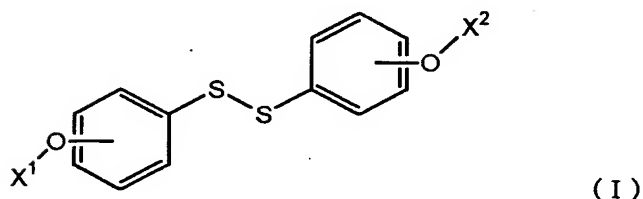
そこで、本発明者らは、前記のようなりチウム二次電池用の非水電解液に関する課題を解決し、過酷な条件下において長期にわたり電池のサイクル特性に優れ、さらに保存特性などの電池特性に優れたリチウム電池を構成することができるリチウム二次電池用の非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的として、鋭意検討の結果、本発明に至った。

【0009】

本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に、下記式（I）または式（II）、

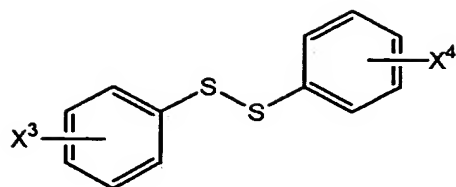
【0010】

【化5】



【0011】

【化 6】



(I I)

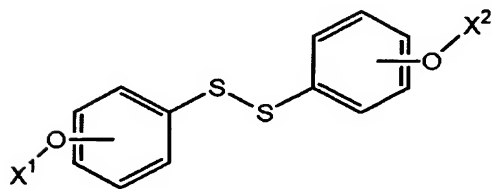
【0012】

(ただし、式中、 $X^1$ 、 $X^2$ はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～15のアリール基、炭素数7～15のアラルキル基、炭素数2～7のアシル基、炭素数1～7のアルカンスルホニル基、炭素数6～10のアリールスルホニル基、炭素数2～7のエステル基を示す。また、 $X^3$ 、 $X^4$ はそれぞれ独立してF、Cl、Br、I、 $CF_3$ 、 $CCl_3$ 、 $CBr_3$ を示す。)で表されるジスルフィド誘導体から選ばれる少なくとも1種以上が0.001～5重量%、および、メチル 2-プロピニルカーボネート、メタンスルホン酸2-プロピニル、1,3-プロパンスルトン、ジビニルスルホンおよび1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートの化合物群Aから選ばれる少なくとも1種以上が0.01～10重量%含有されていることを特徴とする非水電解液に関する。

また、本発明は、正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に、下記式(I)または式(I I)、

【0013】

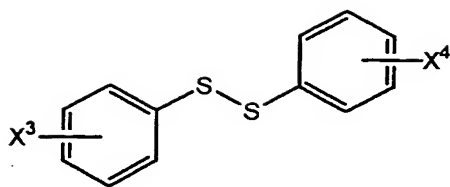
【化 7】



(I)

【0014】

## 【化 8】



(I I)

## 【0015】

(ただし、式中、 $X^1$ 、 $X^2$ はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～15のアリール基、炭素数7～15のアラルキル基、炭素数2～7のアシル基、炭素数1～7のアルカンスルホニル基、炭素数6～10のアリールスルホニル基、炭素数2～7のエステル基を示す。また、 $X^3$ 、 $X^4$ はそれぞれ独立してF、Cl、Br、I、 $CF_3$ 、 $CCl_3$ 、 $CBr_3$ を示す。)で表されるジスルフィド誘導体から選ばれる少なくとも1種以上が0.001～5重量%、および、メチル 2-プロピニルカーボネート、メタンスルホン酸2-プロピニル、1,3-プロパンスルトン、ジビニルスルホンおよび1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートの化合物群Aから選ばれる少なくとも1種以上が0.01～10重量%含有されていることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

## 【0016】

本発明において、前記化合物群Aと共に、前記ジスルフィド誘導体を含む非水電解液は、化合物群Aやジスルフィド誘導体を全く添加しない非水電解液に比べて、上限電圧が4.2Vより高電圧及び/又は40℃以上の高温状態の充放電という過酷な条件において、サイクル特性が飛躍的に向上する特異的かつ予期し得ない効果を示す。この作用機構は、推測の域を脱しないが、充電時に正極材料表面の電位が過度に上昇した微小な過電圧部分において、電池内の非水溶媒より前にジスルフィド誘導体が正極上で酸化分解し、薄い分解被膜を形成し、溶媒の酸化分解を未然に防ぐものと推定される。なお、5重量%を越えて過度にジスルフィド誘導体を添加すると、充電時に正極上で酸化分解する添加剤量が増大し

、電池特性を損なうような厚い分解被膜を電極上に形成してしまうため、ジスルフィド誘導体を全く添加しない非水電解液よりもサイクル特性などの電池特性を悪化させるものと考えられる。

## 【0017】

さらに、前記ジスルフィド誘導体とともに前記化合物群Aを含有させることにより、過酷な条件下においても、さらに長期間にわたってサイクル特性を向上させることができる。その理由としては、リチウムイオンがインターカレーションする際に非水溶媒より先に該化合物群Aが優先的に還元分解して、電池内の非水溶媒の還元分解を未然に防ぐものと推定される。このように、天然黒鉛や人造黒鉛などの活性で高結晶化した炭素材料を不働態皮膜で被覆し、電池の正常な反応を損なうことなく非水溶媒の分解を抑制する効果を有するものと考えられる。本発明によれば、前記ジスルフィド誘導体とともに前記化合物群Aを含有させることにより、非水溶媒の分解を抑制する効果が顕著となり、過酷な条件においても長期間にわたり優れたサイクル特性を有するものと考えられる。

## 【0018】

## 【発明の実施の形態】

本発明の非水電解液は、リチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

## 【0019】

非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液に含有される前記式(I)で表されるジスルフィド誘導体において、 $X^1$ 、 $X^2$ はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基のような炭素数1～6のアルキル基が好ましい。アルキル基はイソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基のような分枝アルキル基でもよく、シクロプロピル基、シクロヘキシル基のようなシクロアルキル基でもよい。また、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基のようなアルケニル基でもよく、エチニル基、2-プロピニル基のようなアルキニル基でもよい。また、フェニル基、p-トリル基などのアリール基や、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基でもよい。また、アセチル基、プロピオニル基、ア

クリロイル基、ベンゾイル基などのアシル基でもよく、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基などのスルホニル基でもよい。さらに、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基などのエステル基でもよい。

また、前記式 (I I) で表されるジスルフィド誘導体において、 $X^3$ 、 $X^4$ はF、Cl、Br、Iのようなハロゲン原子、あるいは、 $CF_3$ 、 $CCl_3$ 、 $CBr_3$ のようなハロゲン原子を含有した置換基が好ましい。

#### 【0020】

前記一般式 (I) で表されるジスルフィド誘導体の具体例としては、例えば、ビス (4-メトキシフェニル) ジスルフィド [ $X^1$ 、 $X^2$ =メチル基]、ビス (3-メトキシフェニル) ジスルフィド [ $X^1$ 、 $X^2$ =メチル基]、ビス (2-メトキシフェニル) ジスルフィド [ $X^1$ 、 $X^2$ =メチル基]、ビス (4-エトキシフェニル) ジスルフィド [ $X^1$ 、 $X^2$ =エチル基]、ビス (4-イソプロポキシフェニル) ジスルフィド [ $X^1$ 、 $X^2$ =イソプロピル基]、ビス (4-シクロヘキシルオキシフェニル) ジスルフィド [ $X^1$ 、 $X^2$ =シクロヘキシル基]、ビス (4-アリルオキシフェニル) ジスルフィド [ $X^1$ 、 $X^2$ =アリル基]、ビス [4-(2-プロピニルオキシ)フェニル] ジスルフィド [ $X^1$ 、 $X^2$ =2-プロピニル基]、ビス (4-フェノキシフェニル) ジスルフィド [ $X^1$ 、 $X^2$ =フェニル基]、ビス (4-アセトキシフェニル) ジスルフィド [ $X^1$ 、 $X^2$ =アセチル基]、ビス (4-ベンゾイルオキシフェニル) ジスルフィド [ $X^1$ 、 $X^2$ =ベンゾイル基]、ビス (4-メタンスルホニルオキシフェニル) ジスルフィド [ $X^1$ 、 $X^2$ =メタンスルホニル基]、ビス (4-ベンゼンスルホニルオキシフェニル) ジスルフィド [ $X^1$ 、 $X^2$ =ベンゼンスルホニル基]、ビス (4-メトキシカルボニルオキシフェニル) ジスルフィド [ $X^1$ 、 $X^2$ =メトキシカルボニル基]、ビス (4-フェノキシカルボニルオキシフェニル) ジスルフィド [ $X^1$ 、 $X^2$ =フェノキシカルボニル基]などが挙げられる。

また、前記一般式 (I I) で表されるジスルフィド誘導体の具体例としては、例えば、ビス (4-フルオロフェニル) ジスルフィド [ $X^3$ 、 $X^4$ =F]、ビス (4-クロロフェニル) ジスルフィド [ $X^3$ 、 $X^4$ =Cl]、ビス (4-ブロモフェ

ニル) ジスルフィド [ $X^3, X^4 = Br$ ]、ビス(4-ヨードフェニル) ジスルフィド [ $X^3, X^4 = I$ ]、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル) ジスルフィド [ $X^3, X^4 = CF_3$ ]、ビス(4-トリクロロメチルフェニル) ジスルフィド [ $X^3, X^4 = CCl_3$ ]、ビス(4-トリブロモメチルフェニル) ジスルフィド [ $X^3, X^4 = CBr_3$ ] が挙げられる。

## 【0021】

また、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液に含有される前記化合物群Aは、メチル 2-プロピニルカーボネート、メタンスルホン酸2-プロピニル、1, 3-プロパンスルトン、ジビニルスルホン、1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートから選ばれる少なくとも1種以上が好ましい。

## 【0022】

非水電解液中に含有される前記ジスルフィド誘導体の含有量は、過度に多いと上限電圧が4.2Vより高電圧及び／又は40℃以上の高温状態の充放電において電池性能が低下する。また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して0.001～5重量%、好ましくは0.001～1重量%、更に好ましくは、0.01～0.7重量%、最も好ましくは0.03～0.5重量%の範囲が長期間にわたってサイクル特性が向上するのでよい。

## 【0023】

また、非水電解液中に含有される前記化合物群Aの含有量は、過度に多いと非水電解液の電導度などが変わり電池性能が低下することがあり。また、過度に少ないと期待した分解被膜が形成されず、期待した電池特性が得られないので、非水電解液の重量に対して0.01～10重量%の範囲が好ましく、更に好ましくは、0.05～5重量%、最も好ましくは0.1～4重量%の範囲である。

## 【0024】

本発明で使用される非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)などの環状カーボネート類や、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどのラクトン類、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート

(DEC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、メチルイソプロピルカーボネート(MiPC)、メチルブチルカーボネート(MBC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、ジブチルカーボネート(DBC)などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸オクチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。

## 【0025】

これらの非水溶媒は、1種類で使用してもよく、また2種類以上を組み合わせで使用してもよい。非水溶媒の組み合わせは特に限定されないが、例えば、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせ、環状カーボネート類とラクトン類との組み合わせなど種々の組み合わせが挙げられる。

## 【0026】

本発明で使用される電解質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ などが挙げられる。これらの電解質は、1種類で使用してもよく、2種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常0.1~3M、好ましくは0.5~1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

## 【0027】

本発明の非水電解液は、例えば、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記ジスルフィド誘導体および前記化合物群Aを溶解することにより得られる。

## 【0028】

例えば、正極活物質としてはコバルトまたはニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。このような複合金属酸化物としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $0.01 < x < 1$ )、 $\text{LiM}$

$\text{LiCoO}_2$ などが挙げられる。また、 $\text{LiCoO}_2$ と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ と $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiNiO}_2$ のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。

## 【0029】

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレンとブタジエンの共重合体 (SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体 (NBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) などの結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウムやステンレス製の箔やラス板に圧延して、 $50^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

## 【0030】

負極 (負極活物質) としては、リチウム金属やリチウム合金、またはリチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料 [熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類 (人造黒鉛、天然黒鉛など)、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維]、または複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面 (002) の面間隔 ( $d_{002}$ ) が  $0.335 \sim 0.340 \text{ nm}$  (ナノメートル) である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー (EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレンとブタジエンの共重合体 (SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体 (NBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。

## 【0031】

リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、単層又は複層の正極、負極、セパレータを有するコイン型電池やポリマー電池、さらに、ロール状の正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

## 【0032】

本発明におけるリチウム二次電池は、最大作動電圧が4.2Vより大きい場合にも長期間にわたり、優れたサイクル特性を有しており、特に最大作動電圧が4.3Vのような場合にも優れたサイクル特性を有している。カットオフ電圧は、2.0V以上とすることができ、さらに2.5V以上とすることができる。電流値については特に限定されるものではないが、通常0.1~3Cの定電流放電で使用される。また、本発明におけるリチウム二次電池は、-40~100℃と広い温度範囲で充放電することができ、特に従来サイクル特性の低下が大きくなる40℃以上の高温での使用においても、高いサイクル特性を有しており、使用環境温度が40~60℃となるような高温タイプのリチウム二次電池として好適に使用できる。

## 【0033】

## 【実施例】

次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

## 実施例1

## 〔非水電解液の調製〕

EC/MEC（容量比）=3/7の非水溶媒を調製し、これに $\text{LiPF}_6$ を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに前記ジスルフィド誘導体としてビス（4-メトキシフェニル）ジスルフィドを非水電解液に対して0.2重量%および前記化合物群Aとしてジビニルスルホンを非水電解液に対して0.5重量%となるように加えた。

## 【0034】

## 〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕

$\text{LiCoO}_2$ （正極活物質）を90重量%、アセチレンブラック（導電剤）を5重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状にしてアルミ箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して正極を調製した。人造黒鉛（負極活物質）を95重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状にして銅箔上に塗布した。

その後、これを乾燥し、加圧成形して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の非水電解液を注入して18650サイズの円筒型電池（直径18mm、高さ65mm）を作製した。電池には、圧力開放口および内部電流遮断装置を設けた。

この18650電池を用いて、サイクル試験するために、高温（45℃）下、電流1.45A（1C）で、4.3Vまでの定電流定電圧充電を3時間行った。次に、1.45A（1C）で2.75Vまで定電流放電を行い、充放電を繰り返した。初期放電容量の相対比は、比較例1と比較して1.04であった。300サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は83.5%であった。また、高温保存特性も良好であった。18650サイズの円筒型電池の材料条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0035】

##### 比較例1

EC/MEC（容量比）=3/7の非水溶媒を調製し、これに $\text{LiPF}_6$ を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、前記化合物群Aとしてジビニルスルホン（ジスルホン）を非水電解液に対して0.5重量%使用した。この時、前記ジスルフィド誘導体は全く添加しなかったほかは実施例1と同様である。また、18650サイズの円筒型電池の材料条件および300サイクル後の放電容量維持率を表1に示す。

#### 【0036】

##### 比較例2～5

化合物群Aの種類と含有量とを表1記載のようにしたほかは比較例1と同様に非水電解液を調製して、18650サイズの円筒型電池を作製した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および300サイクル後の放電容量維持率を表1に示す。

#### 【0037】

##### 参考例1～3

ジスルフィド誘導体として表1記載の化合物を添加し、化合物群Aを全く添加しなかったほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して、18650サイズの

円筒型電池を作製した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および300サイクル後の放電容量維持率を表1に示す。

【0038】

【表1】

	正極	負極	ジスルフィド誘導体 :量(wt%)	化合物群A :量(wt%)	電解液組成 容量比	初期 放電 容量 (相対 比)	300 サイクル 放電 容量 維持 率%
実施 例1	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	ビス(4-メトキシフェ ニル)ジスルフィド: 0.2	ジビニルスルホン: 0.5	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC = 3/7	1.04	83.5
比較 例1	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	なし	ジビニルスルホン: 0.5	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC = 3/7	1.00	76.7
比較 例2	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	なし	1,3-プロパンスルト ン:2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC = 3/7	1.00	77.2
比較 例3	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	なし	1,4-ブタンジオー ルジメタンスルホ ネート:1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC = 3/7	1.00	75.3
比較 例4	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	なし	メチル 2-プロピニ ルカーボネート:2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC = 3/7	1.00	74.8
比較 例5	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	なし	メタンスルホン酸 2-プロピニル:2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC = 3/7	1.00	75.5
参考 例1	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	ビス(4-メトキシフェ ニル)ジスルフィド: 0.2	なし	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC = 3/7	1.02	78.6
参考 例2	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	ビス(4-エトキシ フェニル)ジスル フィド:0.2	なし	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC = 3/7	1.01	78.1
参考 例3	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	ビス(4-クロロフェ ニル)ジスルフィド: 0.2	なし	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC = 3/7	1.00	77.6

【0039】

実施例2～実施例7

各種ジスルフィド誘導体および各種化合物群Aを非水電解液に対して添加した  
ほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して、18650サイズの円筒型電池

を作製した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および300サイクル後の放電容量維持率を表2に示す。

【0040】

【表2】

	正極	負極	ジスルフィド誘導体 :量(wt%)	化合物群A :量(wt%)	電解液組成 容量比	初期 放電容量 (相対 比)	300 サイクル 放電容量 維持率%
実施 例2	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	ビス(4-エトキシ フェニル)ジスル フィド:0.2	ジビニルスルホン: 0.5	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC = 3/7	1.04	83.1
実施 例3	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	ビス(4-クロロフェ ニル)ジスルフィド: 0.2	ジビニルスルホン: 0.5	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC = 3/7	1.03	82.8
実施 例4	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	ビス(4-メトキシフェ ニル)ジスルフィド: 0.2	1,3-プロパンスルト ン:2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC = 3/7	1.04	83.7
実施 例5	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	ビス(4-メトキシフェ ニル)ジスルフィド: 0.2	1,4-ブタンジオー ルジメタンスルホ ネート:1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC = 3/7	1.04	83.2
実施 例6	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	ビス(4-メトキシフェ ニル)ジスルフィド: 0.2	メチル 2-プロピニ ルカーボネート:2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC = 3/7	1.04	82.5
実施 例7	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	ビス(4-メトキシフェ ニル)ジスルフィド: 0.2	メタンスルホン酸 2-プロピニル:2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC = 3/7	1.04	83.3

【0041】

#### 実施例 8

負極活物質として、人造黒鉛に代えて天然黒鉛を使用し、非水電解液として、EC/MEC/DEC（容量比）= 3/5/2の非水溶媒を調製し、これにLiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度になるように溶解して調製された非水電解液を使用したほかは実施例1と同様にして、18650サイズの円筒型電池を作製した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および300サイクル後の放電容量維持率を表3に示す。

【0042】

## 実施例9～実施例10

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$ に代えて $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ または $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を使用し、負極活物質として、天然黒鉛に代えて人造黒鉛を使用し、化合物群Aの種類と含有量とを表3記載のようにしたほかは実施例8と同様に非水電解液を調製して、18650サイズの円筒型電池を作製した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および300サイクル後の放電容量維持率を表3に示す。

## 【0043】

## 比較例6～比較例7

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$ に代えて $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ または $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を使用し、負極活物質として、天然黒鉛に代えて人造黒鉛を使用し、化合物群Aの種類と使用量とを表3記載のようにし、ジスルフィド誘導体を全く添加しなかったほかは実施例8と同様に非水電解液を調製して、18650サイズの円筒型電池を作製した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および300サイクル後の放電容量維持率を表3に示す。

## 【0044】

【表 3】

	正極	負極	ジスルフィド誘導体 :量(wt%)	化合物群A :量(wt%)	電解液組成 容量比	初期 放電 容量 (相対 比)	300 サイクル 放電 容量 維持 率%
実施 例8	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	ビス(4-メトキシフェ ニル)ジスルフィド: 0.2	ジビニルスルホン: 0.5	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC/DEC = 3/5/2	1.04	83.7
実施 例9	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	人造 黒鉛	ビス(4-メトキシフェ ニル)ジスルフィド: 0.2	ジビニルスルホン: 0.5	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC/DEC = 3/5/2	1.19	81.3
実施 例10	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	人造 黒鉛	ビス(4-メトキシフェ ニル)ジスルフィド: 0.2	1,3-プロパンスルト ン:2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC/DEC = 3/5/2	0.85	82.3
比較 例6	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	人造 黒鉛	なし	ジビニルスルホン: 0.5	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC/DEC = 3/5/2	1.16	75.5
比較 例7	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	人造 黒鉛	なし	1,3-プロパンスルト ン:2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC/DEC = 3/5/2	0.85	76.7

【0045】

なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施は18650サイズの円筒型電池に関するものであるが、本発明は角型、アルミラミネート型、コイン型の電池にも適用される。

【0046】

## 【発明の効果】

本発明によれば、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【解決手段】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に、ビス（４－メトキシフェニル）ジスルフィドのようなジスルフィド誘導体から選ばれる少なくとも１種以上が０．００１～５重量％、および、メチル ２－プロピニルカーボネート、メタンスルホン酸２－プロピニル、１，３－プロパンスルトン、ジビニルスルホンおよび１，４－ブタンジオールジメタンスルホネートの化合物群Ａから選ばれる少なくとも１種以上が０．０１～１０重量％含有されていることを特徴とする非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-321146
受付番号	50001360194
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成12年10月23日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年10月20日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000206]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 山口県宇部市西本町1丁目12番32号  
氏 名 宇部興産株式会社
2. 変更年月日 2001年 1月 4日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 山口県宇部市大字小串1978番地の96  
氏 名 宇部興産株式会社